

4-6-
86-

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02608672

SUPERCONDUCTIVE BASE MATERIAL

PUB. NO.: 63-225572 [JP 63225572 A]
PUBLISHED: September 20, 1988 (19880920)
INVENTOR(s): TANAKA SHOJI
KITAZAWA KOICHI
UCHIDA SHINICHI
TAKAGI HIDENORI
APPLICANT(s): TOKYO UNIV [352393] (A Japanese Government or Municipal Agency), JP
(Japan)
APPL. NO.: 62-058410 [JP 8758410]
FILED: March 13, 1987 (19870313)
INTL CLASS: [4] C04B-035/00; C01G-003/00; H01B-012/00
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2
(INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 41.5 (MATERIALS
-- Electric Wires & Cables)
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)
JOURNAL: Section: C, Section No. 560, Vol. 13, No. 21, Pg. 99, January 18, 1989
(19890118)

ABSTRACT

PURPOSE: A superconductive base material consisting primarily of a composition expressed by a specified general formula, having a laminar multiperovskite crystal structure containing oxygen defect, having a critical temperature higher than the b.p. of liquid N (sub 2), being stable even if it is heated at high temperature

CONSTITUTION: The superconductive base material is constituted primarily of a composition expressed by the general formula: $R_{2-x}M_{1+x}Cu_2O_{7-y}$ (wherein R is Y, Sc; M is Ba, Sr, Ca; (x) is 0-2; (y) is 0-1). The base material has a laminar multiperovskite type crystal structure containing oxygen defect, initiating transition at $\geq 94K$ which is higher than the b.p. of liquid N (sub 2) (77K), and the electric resistance is eliminated at 88K.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-225572

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)9月20日

C 04 B 35/00
C 01 G 3/00
H 01 B 12/00Z A A
Z A A
Z A A7412-4G
7202-4G
7227-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑤ 発明の名称 超伝導性素材

⑪ 特 願 昭62-58410

⑫ 出 願 昭62(1987)3月13日

⑫ 発 明 者 田 中 昭 二 東京都新宿区加賀町2-5-23
⑫ 発 明 者 北 沢 宏 一 東京都世田谷区成城9-31-20
⑫ 発 明 者 内 田 慎 一 東京都江戸川区清新町1-3-2-907
⑫ 発 明 者 高 木 英 典 東京都豊島区南大塚1-16-10
⑪ 出 願 人 東 京 大 学 長 東京都文京区本郷7丁目3番1号
⑭ 代 理 人 弁 理 士 杉 村 曉 秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 超伝導性素材

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

(但し、 $R=Y, Sc$ $M=Ba, Sr, Ca$ $0 \leq x < 2, 0 \leq y \leq 1$ を示す。)

なる組成物を主体とし、層状酸素欠陥性多重
ペロブスカイト型結晶構造を有し、少なくと
も液体窒素の沸点以上の温度の冷却下で94
K以上で転移開始し、88Kで電気抵抗が消
滅する超伝導性を有することを特徴とする超
伝導性素材。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、低温で電気抵抗が消滅する超伝導性
素材に関するものである。

従来の技術

これまでに知られている超伝導体は、極低温の
液体ヘリウム(沸点4.2K)による冷却が不可欠

で、このための高価な冷却コストとヘリウムの資
源的偏在が広範な普及を妨げていた。

従来最高の臨界温度を有する超伝導物質として
確認されているものはNb₃Gで、その臨界温
度T_c(転移開始温度)は23.6Kであり、液体水
素(沸点20.3K)又は液体ネオン(沸点27.1K)
の冷却下で使用可能な水準に達していなかった。

一般にある物質が超伝導物質であることを確認
するためには、①物質構造が明確であること、
②安定性があり、実験結果に再現性があること、
③電気抵抗が、或る温度(超伝導転移開始温度)
から、温度降下と共に数度の範囲で、急激に低下
すること、④その物質が、超伝導現象に特有な、
マイスナー効果(完全反磁性)を示すこと、を立
証する必要がある。

従来は、この何れの条件も充たした物質が発見
されておらず、液体窒素の沸点温度以上の温度で
実用可能な超伝導素材は未だ開発されていない。

発明が解決しようとする問題点

最近に至り、米国ヒューストン大学C.W. CHU 教

授はY-Ba-Cu-O系を含有する多相試料より98 Kの高温超伝導性を発見したとの発表があったが、この物質は同定に至っていない。

問題点を解決するための手段

本発明は上述の超伝導物質の条件を全て満し、かつ94 Kを超える超伝導開始臨界温度を達成し、88 K以上で完全に電気抵抗が消滅し、超伝導性を示す実用可能な超伝導材料を提供することを目的とする。

本発明者らは、鋭意研究の結果、イットリウム-バリウム-銅-酸素系の酸化物（各種の結晶構造を持つ酸化物の混合体）のうちで、実際に超伝導性を持つ物質を明確にし、更に、その結果構造を確定し、超伝導転移開始温度94 K以上で、かつ電気抵抗が消滅する温度が88 Kで、液体窒素の沸点温度で実用可能である超伝導素材を知見し、本発明を達成するに至った。

本発明は、一般式



（但しR=Y, Sc; MはBa, Sr, Caを表し、

$0 \leq x < 2$, $0 \leq y \leq 1$ を要す)

なる組成物を主体とし、層状酸素欠陥性多重ペロブスカイト型結晶構造を有し、液体窒素の沸点（沸点77 K）以上の冷却下で94 Kで転移開始し、88 K近辺で電気抵抗が消滅し超伝導性を示す超伝導性素材を提供するにある。

本発明の超伝導性素材において、上記式中のxが2以上であると得られる素材の超伝導性が消失又は劣化し好ましくない。

Cuは大部分が2価の状態で存在し、RはYまたはScで、これが3価、MはBa, Sr, Caを表し、Mが2価である結果、OのCuに対する理論モル比は $6 - X/2$ となるが、前記組成物を結晶化する際の焼成温度や雰囲気次第でCuの一部が3価の状態となったものが共存する場合もあり、その場合総合的な酸素のモル比は $6 - X/2$ よりも若干高めに表れるが、本発明においてはかかる場合を除外するものではない。即ち、 $R_{2-x}M_{1+x}Cu_2O_{7-y}$ なる組成物が大部分を占めていればよい。

酸素雰囲気下で高温焼成を行っても3価のCuの生成はそれほど大ではなく、通常10%以下である。

本発明において「主体とし」と言うのは、前記組成物が大部分を占めている状態を指し、結晶構造が実質的に同一で、本発明の目的の達成の悪影響を与えない限り、前記組成物以外の組成物ないし金属が共存する場合を除外するものではない。

Baと共存することができる配合割合はSrは50%まで、Caは30%まで位がよい。

作用

前記一般式の組成物を主体とし、 $A_2B_2O_7$ 型層状ペロブスカイト型結晶構造を有する素材は、従来知られている超伝導性素材よりも高い温度（少なくとも液体窒素の沸点温度77 K以上）で超伝導転移を開始する。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

前記一般式において、Xが0.8、イットリウム

バリウム-銅-酸素系組成物を調製した。

計算量の試薬特級 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 及びCuOの各粉末をメノウ乳鉢により混合し、ルツボに入れて900℃で空气中において10時間反応させた後、炉冷し、これを粉碎し、さらに混合を数回くり返した後これを約1000 kg/cm²の圧力でプレスしてペレットとし、900℃の炉中において5時間焼結した。

各焼結物は、X線回折により、 $A_2B_2O_7$ 層状ペロブスカイト型結晶構造を有することが認められた。

電気抵抗測定により試料の超伝導転移温度を調べた結果、本試料は95 Kにおいて超伝導転移を起こして電気抵抗が下がり始め、88 K以下では完全に電気抵抗が消滅した状態が実現している事が判明した。

実施例2

次に、上述したプロセスによって作製した超伝導性素材、 $Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu_2O_8$ の阿道決定について説明する。構造決定に当たって粉状のサンプルをX線回折によって行った。

第1図(a)及び(b)は900℃及び1100℃で焼成した各サンプルのX線回折パターンをそれぞれ示す。横軸は 2θ を示し縦軸は相対強度を示す。900℃で焼成したサンプルにおいて回折パターンは、ほぼペロブスカイト型化合物に近いパターンを示す。主相で発生するピークと微相で発生するピークとから成る。主相の量は概算するとサンプルの70%以上を占めている。微相は CuO 及び BaY_2O_7 である。 K_2NiF_6 型構造に対応するピークは全く見出せない。主相の回折パターンは $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$ のピークによく似ている。この主相は一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で表わさる多重プロブスカイト型結晶構造に対応している。1100℃で焼成したサンプルについてはピークは極めて複雑である。層状プロブスカイト相のピークは大きく減少し他の相のピークから識別することができない。900℃で焼成したサンプルの微相の量は増大し別の相が現れている。これらの結果より、本発明による超伝導素材は多重プロブスカイト型結晶構造であることを確認した。

第2図(a)及び(b)に一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ で示される二重

層状ペロブスカイトの結晶構造と共に酸素欠陥二重層層状ペロブスカイト $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ の結晶構造を示す。この結晶構造は K_2NiF_6 型に類似しており酸素8面体の二重層の層で構成されている。第4図(a)及び(b)において黒丸はCu原子を白丸は酸素原子を示す。ハッチングを施した丸印はR(Y又はSc)或いはM(Ba, Sr又はCa)を示し(2-n)対(1+n)の割合で各位置に配分されている。 K_2NiF_6 型層状ペロブスカイト型構造と同様にCu原子を囲む酸素8面体が層状に配列している、この構造の場合酸素8面体が二層ずつ積み重なっているのが特徴である。第2図(b)は第2図(a)に示す構造に酸素欠陥が最大限導入された構造である。この酸素欠陥ペロブスカイト構造は一般式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6$ で表示され、 $\text{R}_{2-2y}\text{M}_y\text{Cu}_2\text{O}_{7-y}$ の場合において $y=1$ の場合に相当する。この構造体は $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型構造において銅原子を囲む酸素8面体の2個の層とつないでいる酸素原子がぬけ落ちたものであり、酸素欠陥の位置を□印で示す。

次に抵抗率の温度依存性について説明する。

第3図は900℃で焼成したサンプルの抵抗率の温度依存性を示す。抵抗測定は金蒸着電極を用いて標準の4プローブ法により行った。シャープな抵抗ドロップが95K付近で観測され、この温度における抵抗率は $10^{-8}\Omega\text{cm}$ であった。この温度依存性は金属材料の依存性に類似しており、抵抗ドロップの開始直前の抵抗率は $2000\mu\Omega\text{cm}$ 程度であった。そして、88Kにおいて抵抗が全く消滅した。この結果より、このサンプルは主に超伝導相から成ることが確認された。一方、1100℃で焼成したサンプルでは5Kまで温度を下げてても超伝導性にはならなかった。この1100℃で焼成したサンプルは二重層状ペロブスカイト相の相対量が小さいので、超伝導性は二重層状ペロブスカイト相の相対量と対応することが確認された。この事実は、5KにおけるY/Ba比の異なるサンプルについて二重層状ペロブスカイト相の相対量がマイスナー効果と対応していることから実証された。

第4図に900℃で焼成したサンプルの帯磁率の測定結果を示す。この帯磁率測定は、マイスナー

効果を確認するためのものであり、10エルステッド(0e)の磁界下において臨界温度 T_c 以上の温度からサンプルを冷却しながら行った。測定はSWUIDマグネットメータSHEモデル905を用いた。横軸は温度を示し、縦軸は帯磁率を示す。超伝導転移開始点が90K付近で明らかに観測され、5Kにおける反磁性の帯磁率はほぼ理想的なマイスナー効果を示している。同時に5Kから温度を徐々に上昇させたときの結果を△印で示す。この結果よりサンプルの大部分が超伝導状態にあり、この観測した超伝導性は現実に存在することが確かめられた。更に、第5図において $T=5\text{K}$ における磁界強度と帯磁率の関係(□印)及び $T=20\text{K}$ において外部磁界を0から100(0e)まで順次増大させ、その後0(0e)まで順次下げたときの特性(黒丸)を示す。この結果より、サンプルが完全に反磁性を示していることを確認した。

発明の効果

本発明の超伝導性素材は下記の利点を有する。

①臨界温度が高いために冷却が従来よりも遙かに

容易になる。

- ②この理由により、大型電機器への超伝導線材の広範な応用が可能となる。
- ③空气中で1100℃程度の高温まで加熱しても安定であるために、超伝導線材やエレクトロニクス素子素材としての製造上の自由度が大きい。
- ④セラミックス系の超伝導体であるため、その電機的、磁氣的、機械的性質が従来の金属系超伝導体と異なると考えられ、そのためにジョセフソン素子や超伝導量子干渉素子として応用された時に、それらの特性の多様性を増す。
- ⑤この物質は、一液体窒素(沸点77 K)の冷却下で

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)及び(b)は本発明による超伝導性素材のX線回折の結果を示す線図、

第2図(a)及び(b)は二重層ペロブスカイト相の構造図、

第3図は抵抗率の温度依存性を示すグラフ、

第4図は温度に対する帯磁率の依存性を示すグ

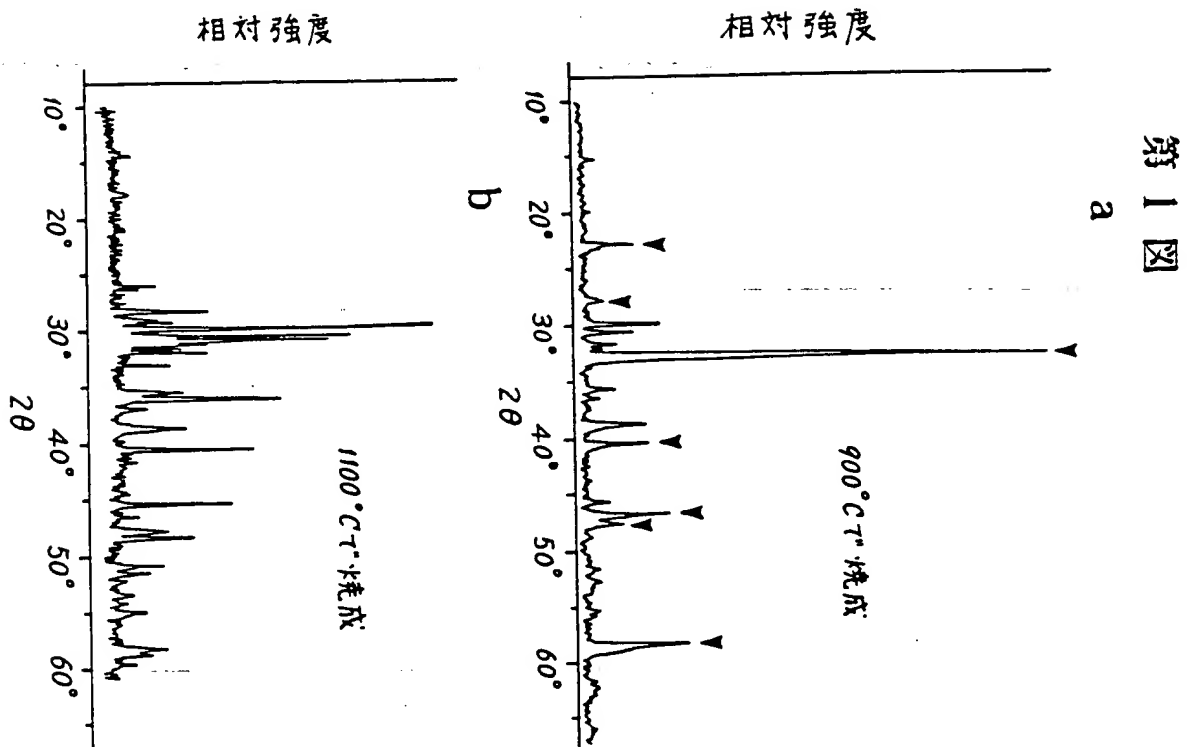
ラフ、

第5図は外部磁界に対する帯磁率依存性を示すグラフである。

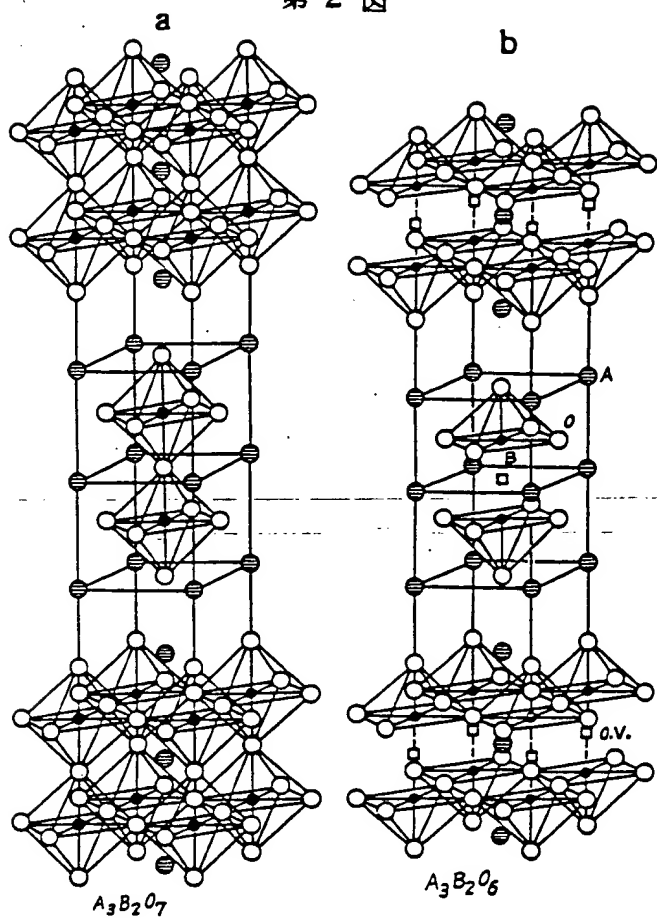
特許出願人 東京大学長

代理人弁理士 杉村 晩 秀

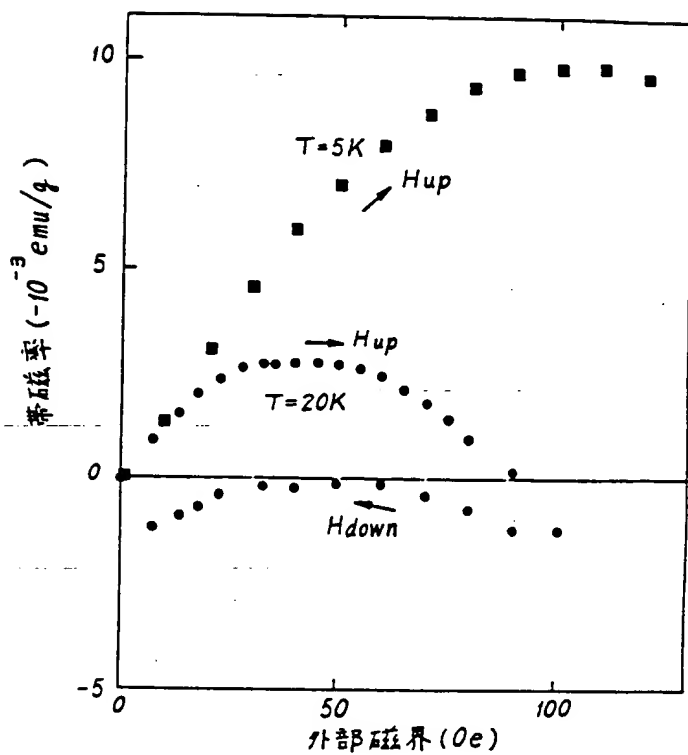
同 弁理士 杉村 興 作



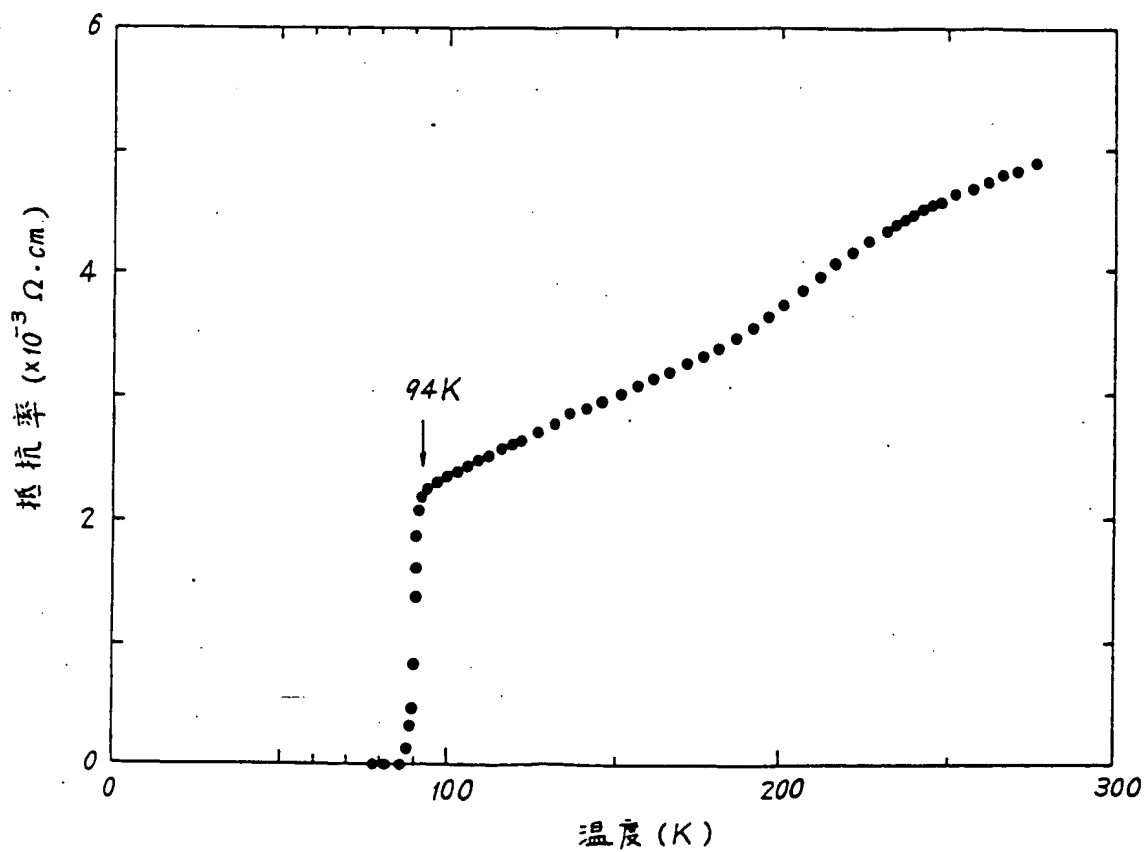
第 2 図



第 5 図



第 3 図



第 4 図

